

# ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT GROUP AND METHOD FOR CONTROLLING ITS EMISSION SPECTRUM

Publication number: JP2001244079

Publication date: 2001-09-07

Inventor: KIDO JUNJI; ENDO JUN; MORI KOICHI

Applicant: KIDO JUNJI; INTERNAT MFG & ENGINEERING SER

Classification:

- international: H01L51/50; C23C14/12; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H01L51/50; C23C14/12; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22; C23C14/12; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14

- european:

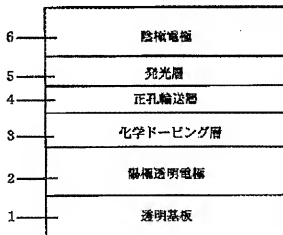
Application number: JP20000054176 20000229

Priority number(s): JP20000054176 20000229

Report a data error here

## Abstract of JP2001244079

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic EL element, which can reduce the drive voltage and also control the emitted light spectrum. **SOLUTION:** A chemical doped layer 3 is provided on the surface of a transparent positive electrode 2. The chemical doped layer 3 is an organic compound doped with a compound having the characteristics of a Lewis acid. Also, a change in thickness of the chemical doped layer 3 controls the spectrum of the light emitted from the element.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-244079  
(P2001-244079A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード(参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7 A 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/12		C 2 3 C 14/12	
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/12		33/12	B
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-54176(P2000-54176)

(22) 出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年9月1日 社団法人応用物理学会発行の「1999年(平成11年)秋季第60回応用物理学会学術講演会講演予稿集 第3分冊」に発表

(71) 出願人 597011728

城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(71) 出願人 593191350

株式会社アイメス

神奈川県藤沢市桐原町3番地

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 遠藤 潤

神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイメス内

(74) 代理人 100083286

弁理士 三浦 邦夫

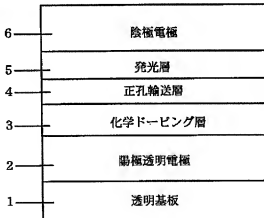
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子、有機エレクトロルミネッセント素子群及びその発光スペクトルの制御方法

(57) 【要約】

【目的】 駆動電圧を低下させるとともに、発光スペクトルの制御が可能な有機EL素子を得ること。

【構成】 陽極透明電極2の界面に、ルイス酸としての性質を有する化合物を有機化合物にドーピングした化学ドーピング層3を設けた有機EL素子であって、この化学ドーピング層3の層厚を変化させることによって素子が射出する光の発光スペクトルを制御する有機EL素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陰極電極と陽極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子において、上記陽極電極の上記発光層側の界面に、ルイス酸としての性質を有する電子受容性化合物をドーピングした有機化合物層を化学ドーピング層として有し、この化学ドーピング層の層厚によって、本有機エレクトロルミネッセント素子が射出する光の発光スペクトルが制御されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記化学ドーピング層は、上記電子受容性化合物を真空中で共蒸着の手法によってドーピングした有機化合物層である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記化学ドーピング層は、上記有機化合物層を構成する有機化合物と上記電子受容性化合物とを溶液中で作用させて塗布溶液とし、この塗布溶液を塗布して形成した有機化合物層である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 請求項3記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記有機化合物層を構成する有機化合物はポリマーからなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 請求項1ないし3のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記電子受容性化合物のモル比率は、上記有機化合物層を構成する有機化合物に対して、0.1～1.0である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項6】 請求項4記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記電子受容性化合物のモル比率は、上記ポリマーの活性ユニットに対して、0.1～1.0である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記化学ドーピング層の層厚は5.0 Å以上である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記電子受容性化合物は無機化合物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項9】 請求項8記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記無機化合物は、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、及び五塩化アンチモンうちの少なくともいずれか一つからなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項10】 請求項1ないし7のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記電

子受容性化合物は有機化合物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項11】 請求項10記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記有機化合物は、トリニトロフルオレンノンからなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記化学ドーピング層は、各エリア内の層厚が互いに異なる分割エリアを有している有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項13】 請求項12記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記分割エリアは、マトリックス状に整列している多数の面素群である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項14】 請求項12または13記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記分割エリアの層厚は、各分割エリアで特定の発光スペクトルが得られるように制御されている有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項15】 対向する陰極電極と陽極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子群において、各有機エレクトロルミネッセント素子はそれぞれ、上記陽極電極の上記発光層側の界面に、ルイス酸としての性質を有する電子受容性化合物をドーピングした有機化合物層を化学ドーピング層として有し、各有機エレクトロルミネッセント素子の化学ドーピング層の層厚は、各有機エレクトロルミネッセント素子が射出する光の発光スペクトルが異なるようにそれぞれ制御されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子群。

【請求項16】 請求項15記載の有機エレクトロルミネッセント素子群において、上記化学ドーピング層は、上記電子受容性化合物を真空中で共蒸着の手法によってドーピングした有機化合物層である有機エレクトロルミネッセント素子群。

【請求項17】 請求項15記載の有機エレクトロルミネッセント素子群において、上記化学ドーピング層は、上記有機化合物層を構成する有機化合物と上記電子受容性化合物とを溶液中で作用させて塗布溶液とし、この塗布溶液を塗布して形成した有機化合物層である有機エレクトロルミネッセント素子群。

【請求項18】 請求項17記載の有機エレクトロルミネッセント素子群において、上記有機化合物層を構成する有機化合物はポリマーからなる有機エレクトロルミネッセント素子群。

【請求項19】 請求項15ないし18のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子群において、上記電子受容性化合物のモル比率は、上記有機化合物層

【0006】日立製作所の中山らは、特開平8-213

174号公報に示すように、ガラス基板とITO（インジウムスズ酸化物）透明電極の間に半透明反射層を設け、発光層と背面電極（陽極）との間の光学的距離（光路長）を調節することにより、光共振器の作用を持たせ色純度を向上させることに成功している。

【0007】また、豊田中央研究所の時任らも、特開平9-180883号公報に示すように、中山らとほぼ同様の構造を用いて光路長を設定し、素子発光モードを単一モードにして、単色性と強い前方への指向性を実現している。

【0008】これらの素子構造は陽極としての透明導電膜と透明なガラス基板との間に、スパッタリング等の手法により形成される $TiO_2$ と $SiO_2$ のような屈折率の異なる薄膜を交互に積層する半透明反射膜を形成し、反射鏡としての陽極との間で光共振器構造を形成するものであるが、従来の有機EL素子の様に有機物のみによって電荷注入層を形成しようとする場合は、光の干渉作用を利用しようとして効果的な共振長を得るためには、このようにして有機層の外に該半透明反射層を設けなければならないかった。

【0009】

【発明の目的】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、陽極に接するホール注入層を化学ドーピング層とすることで、素子の駆動電圧を低下させるだけでなく、駆動電圧が該化学ドーピング層の層厚に依存しないことを利用して、発光スペクトル制御層としても機能させる有機EL素子を提供することである。

【0010】

【発明の概要】本発明は、陽極に接する有機化合物層をルイス酸としての性質を有する電子受容性化合物でドーピングすると、陽極から有機化合物層へのホール注入障壁が小さくなり、さらに該化学ドーピング層の層厚を厚くしても駆動電圧が上昇しないこと、及び該化学ドーピング層の層厚を変化させると、素子が射出する光の発光スペクトルが変化するを見出して完成されたものである。

【0011】すなわち本発明は、有機EL素子の態様では、対向する陰極電極と陽極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機EL素子において、陽極電極の発光層側の界面に、ルイス酸としての性質を有する電子受容性化合物でドーピングした有機化合物層を化学ドーピング層として有し、この化学ドーピング層の層厚によって、有機電ロトルミネッセント素子が射出する光の発光スペクトルが制御されることが特徴としている。

【0012】このように化学ドーピング層の層厚を変化させると、結果として反射鏡として作用する陰極と陽極間の距離、もしくは透明基板と陰極間の距離を変化させることとなり、光の干渉効果が現れて素子が射出する光の発光スペクトルを制御することができる。透明基板

や、陽極の透明電極はそれぞれ有機層とは異なる屈折率を有するため、界面で若干の反射を引き起こし、陰極反射鏡と該界面に挟持された空間が光共振器として働くからである。別言すると、陽極に接する有機化合物層に化学ドーピング層を用いると、素子の駆動電圧が化学ドーピング層の層厚に依存しなくなるため、素子特性を犠牲にすることなく、光の干渉効果を利用して、色純度の向上のみならず、様々な色調の光を化学ドーピング層の層厚調整により得ることができる。すなわち、化学ドーピング層の層厚を得くとしても、駆動電圧を上げることなく色純度の向上や色調の変更が可能である。

【0013】化学ドーピング層は、電子受容性化合物を真空中で共蒸着の手法によってドーピングした有機化合物層とすることができる。

【0014】あるいは、化学ドーピング層は、有機化合物層を構成する有機化合物と電子受容性化合物とを溶液中で作用させて塗布溶液とし、この塗布溶液を塗布して形成した有機化合物層とすることができる。この場合、有機化合物層を構成する有機化合物はポリマーとすることができ、電子受容性化合物のモル比率は、ポリマーの活性ユニットに対して、0.1～1.0とすることが好ましい。

【0015】また、化学ドーピング層の電子受容性化合物のモル比率は、有機化合物層を構成する有機化合物に対して0.1～1.0の範囲内であることが好ましく、化学ドーピング層の厚さは、特に制限はないが50Å以上とすることで光の干渉効果を発現させることが可能となる。その層厚には基本的に制限はなく、1μmを超えても何ら差支えはない。

【0016】電子受容性化合物は、より具体的には塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモン等の無機化合物、有機化合物の場合はトリニトロフルオレン等の電子受容性化合物のいずれか一つ以上から構成することができる。

【0017】本発明による有機EL素子は、化学ドーピング層として、各エリア内の層厚が互いに異なる分割エリアを設けることができる。このような分割エリアを設ければ、分割エリア毎に発光スペクトルが異なる有機EL素子を得ることができる。分割エリアの層厚は、各分割エリアで特定の発光スペクトルが得られるように制御する。このような分割エリアは、例えばマトリックス状に整列している多数の画素群とすることができる。

【0018】また、本発明は、複数の有機EL素子群の態様では、対向する陰極電極と陽極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機電ロトルミネッセント素子群において、各有機電ロトルミネッセント素子はそれぞれ、陽極電極の発光層側の界面に、ルイス酸としての性質を有する電子受容性化合物でドーピングした有機化合物層を化学ドーピング層として有し、各有機電ロトルミネッセント素子

の化学ドーピング層の層厚は、各有機エレクトロルミネッセント素子が射出する光の発光スペクトルが異なるようにそれぞれ制御されていることを特徴としている。

【0019】さらに、本発明は、有機EL素子の発光スペクトルの制御方法の態様では、対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有し、陽極電極の発光層側の表面に、ルイス酸としての性質を有する電子受容性化合物でドーピングした有機化合物層を化学ドーピング層として有する有機エレクトロルミネッセント素子において、化学ドーピング層の層厚を変化させることにより、本有機エレクトロルミネッセント素子が射出する光の発光スペクトルを制御することを特徴としている。化学ドーピング層の層厚を変化させ発光スペクトルを変化させた複数の有機エレクトロルミネッセント素子は、層厚に拘わらず略同一の駆動電圧で駆動することができる。

#### 【0020】

【発明の実施形態】図1は、本発明による有機EL素子の一実施形態を示す模式図である。ガラス基板（透明基板）1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、ルイス酸化合物（電子受容性化合物）でドーピングされた化学ドーピング層3、正孔輸送性を有する正孔輸送層4、発光層5、および陰極となる背面電極6を積層してなっている。これらの要素（層）のうち、ガラス基板（透明基板）1、透明電極2、正孔輸送層4、発光層5、および陰極電極6は周知の要素であり、化学ドーピング層3が本発明で提案した特徴を有する層である。有機EL素子の具体的な積層構成としては、この他、陽極/化学ドーピング層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/化学ドーピング層/発光層/電子注入層/陰極、陽極/化学ドーピング層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極、などが挙げられるが、本発明による有機EL素子は、ルイス酸化合物でドーピングされた化学ドーピング層3を陽極電極2との界面に有するものであればいかなる素子構成であってもよい。

【0021】有機EL素子では、陽極から基本的に絶縁物である有機化合物層へのホール注入過程は、陽極表面での有機化合物の酸化、すなわちラジカルカチオン状態の形成である（Phys. Rev. Lett., 14, 229 (1965)）。本発明の有機EL素子においては、予め有機化合物の酸化剤となりうるルイス酸としての性質を有する電子受容性化合物を陽極に接触する有機化合物層中にドーピングすることにより、陽極電極からのホール注入に際するエネルギー障壁を低下させることができる。化学ドーピング層3は、このようにルイス酸としての性質を有する電子受容性化合物をドーピングした有機化合物層である。化学ドーピング層中には、すでにドーパントにより酸化された状態の分子が存在する中で、ホール注入エネルギー障壁が小さく、従来の有機EL素子と比べて駆動電圧を低下できる。この場合、ルイス酸は有機化合物を酸化するこ

とのできる塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモン等の無機化合物、もしくは有機化合物の場合はトリニトロフルオレン等の電子受容性化合物のいずれか一つ以上から構成することができる。

【0022】化学ドーピング層中のドーパント濃度は、化学ドーピング層中のルイス酸のモル比率が有機化合物に対して0.1～1.0であることが好ましい。0.1未満では、ドーパントにより酸化された分子（以下、酸化分子）の濃度が低すぎドーピングの効果が小さく、1.0を超えると、膜中のルイス酸化合物濃度が有機分子濃度をはるかに超え、酸化分子の濃度が極端に低下するので、ドーピングの効果も下がる。また、この化学ドーピング層の厚みは、基本的には上限がない。

【0023】化学ドーピング層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として使用される有機化合物としては、特に限定はないが、特開平6-26659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリールアミン化合物類が好ましく、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）-4,4'-ジアミノフェニル、2,2'-ビス（4-ジプロトリルアミノフェニル）プロパン、N,N,N',N'-テトラプロトリル-4,4'-ジアミノフェニル、ビス（4-ジプロトリルアミノフェニル）フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4,4'-ジアミノフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス（ジフェニルアミノ）クオドリフェニル、4-N,N'-ジフェニルアミノ-（2-ジフェニルベンゼン）、3-メトキシ-4'-N,N'-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1,1'-ビス（4-ジプロトリルアミノフェニル）-シクロヘキサン、1,1'-ビス（4-ジプロトリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン、ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）-フェニルメタン、N,N,N'-トリ（p-トリル）アミン、4-（ジプロトリルアミノ）-4'-[4（ジプロトリルアミノ）スチリル]スチルベンゼン、N,N,N',N'-テトラプロトリル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル-N-フェニルカルバゾール、4,4'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-（2-ナフチル）-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-（3-アセナフチル）-N-フェニルアミノ]ビフェニル、1,5'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニル

-アミノ] ナフタレン、4,4'-ビス [N-(9-アントリル)-N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4,4'-ビス [N-(1-アントリル)-N-フェニル-アミノ] p-ターフェニル、4,4'-ビス [N-(2-フェニル)-N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4,4'-ビス [N-(8-フルオランテニル)-N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4,4'-ビス [N-(2-ビレニル)-N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4,4'-ビス [N-(2-ベリレニル)-N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4,4'-ビス [N-(1-クロネニル)-N-フェニル-アミノ] ビフェニル、2,6-ビス (ジ-トリルアミノ) ナフタレン、2,6-ビス [ジ-(1-ナフチル) アミノ] ナフタレン、2,6-ビス [N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル) アミノ] ナフタレン、4,4'-ビス [N,N-ジ(2-ナフチル) アミノ] ターフェニル、4,4'-ビス [N-フェニル-N-(4-(1-ナフチル) フェニル) アミノ] ビフェニル、4,4'-ビス [N-フェニル-N-(2-ビレニル)-アミノ] ビフェニル、2,6-ビス [N,N-ジ(2-ナフチル) アミノ] フルオレン、4,4'-ビス (N,N-ジ-トリルアミノ) ターフェニル、4,4'-ビス (N,N-ジ-トリルアミノ) アミンなどがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0024】発光層、電子輸送層、電子注入層として使用できる有機化合物としては、特に限定はないが、p-ターフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、アントラセン、ピレン、コロン、クリセ、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェントロリン、バゾフェントロリン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体や、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、アトラフェニルブタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビスチル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メシアン、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体などを挙げることができる。

【0025】また、特開昭63-295695号公報、特開平8-22557号公報、特開平8-81472号公報、特開平5-9470号公報、特開平5-17764号公報に開示されている金属キレート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合物では、トリス (8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (8-キノリノラト) マグネシウム、ビス [ベンゾ (f) -8-キノリノラト] 亜鉛、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、トリス (8-キノリノラト) インジウム、トリス (5-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、8-キノリノラトトリチウム、トリス (5-クロロ-8-キノリノラト) ガリウム、ビス (5-クロロ-8-キノリノラト) カルシウムなどの8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体が好適に使用される。

【0026】特開平5-202011号公報、特開平7-179394号公報、特開平7-278124号公報、特開平7-228579号公報に開示されているオキサジアゾール系、特開平7-157473号公報に開示されているトリアジン類、特開平6-203963号公報に開示されているスチルベン誘導体およびジスチルアリール誘導体、特開平6-132080号公報や特開平6-88072号公報に開示されているスチルベン誘導体、特開平6-100857号公報や特開平6-207170号公報に開示されているジオレフィン誘導体も発光層や、電子輸送層として好ましい。

【0027】さらに、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤も使用でき、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス (5,7-ジ-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル) -1,3,4-チアゾール、4,4'-ビス (5,7-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル) スチルベン、4,4'-ビス [5,7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル] スチルベン、2,5-ビス (5,7-ジ-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン、2,5-ビス [5-( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル] チオフェン、2,5-ビス [5,7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル] -3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン、4,4'-ビス (2-ベンゾオキサゾリル) ビフェニル、5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル) ビニル] ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル) ビニル] ナフト (1,2-d) オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2,2'-(p-フェニレンジエニル)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル) フェニル) ビニル] ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル) ビニル] ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0028】ジスチルベン系化合物としては、例えば欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス (2-メチルスチリル) ベンゼン、1,4-ビス (3-メチルスチリル) ベンゼン、1,4-ビス (4-メチルスチリル) ベンゼン、ジスチルベンベンゼン、1,4-ビス (2-エチルスチリル) ベンゼン、1,4-ビス (3-エチルスチリル) ベンゼン、1,4-ビス (2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス (2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

【0029】また、特開平2-252793号公報に開示されて

いるジスチリルピラジン誘導体も発光層、電子輸送層として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ピフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ピフェニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。

【0030】その他、欧州特許第388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチリジン誘導体が発光層、電子輸送層の材料として用いることもできる。その代表例としては、1,4-フェニレンジメチリジン、4,4'-フェニレンジメチリジン、2,5-キシリレンジメチリジン、2,6-ナフチレンジメチリジン、1,4-ビフェニレンジメチリジン、1,4-*p*-テレフェニレンジメチリジン、9,10-アントラセンジリジンメチリジン、4,4'-(2,2'-ジテ-プチルフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル、など、及びこれらの誘導体や、特開平6-49079号公報、特開平6-293778号公報に開示されているシラミン誘導体、特開平6-279322号公報、特開平6-279323号公報に開示されている多官能スチリル化合物、特開平6-107648号公報や特開平6-92947号公報に開示されているオキサジアゾール誘導体、特開平6-206865号公報に開示されているアントラセン化合物、特開平6-145146号公報に開示されているオキシネイト誘導体、特開平4-96990号公報に開示されているテトラフェニルプタジエン化合物、特開平3-296595号公報に開示されている有機三官能化合物、さらには、特開平2-191694号公報に開示されているタマ

リン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているペリレン誘導体、特開平2-255789号に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号及び特開平2-88689号公報に開示されているフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチリルアミン誘導体などが挙げられる。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

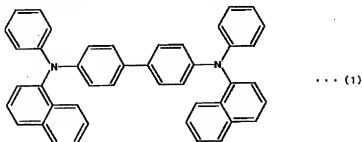
【0031】陰極電極としては、真空中で安定に使用できる金属であれば特に制限はないが、特に配線電極として一般に広く使用されているアルミニウムが好ましい。

【0032】【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物および金属の蒸着には、真空機工社製VPC-400 真空蒸着機を使用した。層厚の測定はスローン社製Dektak3ST 触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、ケースレー社ソースメータ2400、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子のITOを陽極、Alを陰極として直流電圧を1V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度および電流値を測定した。また、ELスペクトルは浜松ホトニクスPMA-11オプティカルマルチチャンネルアナライザを使用して定電流駆動し測定した。

#### 【0033】実施例1

図1の積層構成の有機EL素子に本発明を適用したものである。ガラス基板1上に陽極透明電極2として、シート抵抗25Ω/□のITO(インジウム-スズ酸化物三層真空社製スパッタ蒸着品)がコートされている。その上に正

【化1】



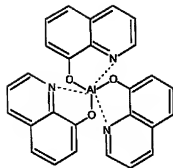
で表される $\alpha$ NPDと塩化第二鉄( $\text{FeCl}_2$ )をモル比率1:2の割合で1.0 Torr下、共蒸着により3Å/秒の蒸着速度で1000Å、2000Å、3000Åの厚さに成膜し、化学ドーピング層3を形成した。

【0034】次に、前記化学ドーピング層3の上に、正

孔輸送層4として $\alpha$ NPDを同じ条件で500Åの厚さに真空蒸着して形成した。次に、前記正孔輸送層4の上に、発光層5として下記式(2)：

【化2】





... (2)

で表されるトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体（以下、Alqと略記する）を同じ条件で700Åの厚さになるように真空蒸着して形成した。最後に、陰極電極6としてAlを蒸着速度15Å/秒で1000Å蒸着した。発光領域は縦0.5cm、横0.5cmの正方形とした。

【0035】前記の有機EL素子において、陽極透明電極（ITO）2と陰極電極（Al）6との間に、直流電圧を印加し、発光層（Alq）4からの発光スペクトルを測定した。図2中の3種類の破線はそれぞれ化学ドーピング層3を1000Å、2000Å、3000Åの層厚に成膜した素子の発光スペクトルを示しており、実線で示された化学ドーピング層を用いない素子からの発光スペクトルと比較すると、化学ドーピング層の層厚を変化させることで同じAlqからの発光でありながら、ピーク波長やピーク半値幅が変化することが分かった。この有機EL素子の、電圧-輝度特性（図3）、電圧-電流密度特性（図4）を測定した。図3、図4中のA、B、Cプロットはそれぞれ化学ドーピング層を3000Å、2000Å、1000Åの層厚に成膜した素子の特性を示し、Dプロットは化学ドーピング層を用いない素子の特性を示している。この結果から、化学ドーピング層を有する有機EL素子は層厚を厚くしても高電圧化することなく、色調制御が可能であることが分かった。

【0036】本実施例では、有機化合物（αNPD）と電子受容性化合物（FeCl<sub>3</sub>）とを、真空中で共蒸着の手法によってドーピングして化学ドーピング層を形成する例を示したが、溶液からの塗布によって成膜が可能な場合には、スピンコーティング法、デップコーティング法などの塗布法によって成膜してもよい。有機化合物と電子受容性化合物とを溶媒中で分散（作用）させて塗布溶液とし、この塗布溶液を、陽極透明電極上に塗布して成膜し、化学ドーピング層とすることができ、この塗布法では、有機化合物にポリマーを使用することができ、ポリマーとしては、例えばポリビニルカルbazolなどを使用することができる。有機化合物をポリマーとした場合においても、電子受容性化合物のモル比率は、ポリマーの活性ユニットに対して、0.1～1.0とすることが好ましい。

【0037】以上のように、本発明の有機EL素子による

と、化学ドーピング層の層厚を変化させることにより、素子が射出する光の発光スペクトルの制御が可能である。従って、本発明の有機EL素子は、化学ドーピング層に、各エリア内の層厚が異なる分割エリアを設定することにより、分割エリア毎に発光色が異なる素子が得られる。さらに、分割エリアをマトリックス状に配置した多数の画素群とし、画素毎に層厚を異ならせて発光色を変化させることによりカラー表示が可能となる。例えば、図5に示すように、R（赤）、G（緑）、B（青）を発光するようにそれぞれの層厚を設定した3つの画素11、12、13を縦横に配列させる。そして、カラーCRTディスプレイやカラー液晶ディスプレイ等で用いられている周知のカラー表示の手法によってこれらの画素に選択的に駆動電圧を印加することにより、カラー画像やカラー映像を表示させることができる。

【0038】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子はルイス酸としての性質を有する化合物を有機化合物層にドーピングした層を陽極電極との界面に設け、この層の層厚を調整することによって素子の駆動電圧を上昇させることなく、発光スペクトルの制御が可能な有機EL素子を提供することが出来る。したがって、本発明の有機EL素子は、実用性が高く、表示素子や光源としての有効利用を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の積層構造例を示す模式断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の発光スペクトルを示すグラフ図である。

【図3】本発明の有機EL素子と比較例の電圧-輝度特性を示すグラフ図である。

【図4】本発明の有機EL素子と比較例の電圧-電流密度特性を示すグラフ図である。

【図5】カラーディスプレイの画素を示す模式図である。

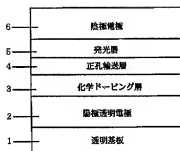
【符号の説明】

- 1 透明基板（ガラス基板）
- 2 陽極透明電極
- 3 化学ドーピング層

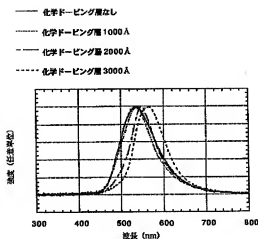
- 4 正孔輸送層  
5 発光層

6 陰極電極

【図1】

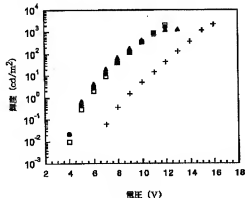


【図2】



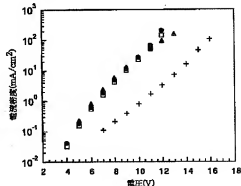
【図3】

- A- ● 化学ドーピング層 3000 Å  
B- ▲ 化学ドーピング層 2000 Å  
C- □ 化学ドーピング層 1000 Å  
D- + 化学ドーピング層なし

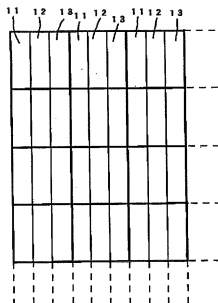


【図4】

- A- ● 化学ドーピング層 3000 Å  
B- ▲ 化学ドーピング層 2000 Å  
C- □ 化学ドーピング層 1000 Å  
D- + 化学ドーピング層なし



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 B 33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

テーマコード\* (参考)

A

(72) 発明者 森 浩一

神奈川県藤沢市綱原町 3 番地 株式会社ア

イメス内

F ターム (参考) 3K007 AB04 AB06 AB18 BA06 CA01

CB01 DA01 DB03 DC00 EA02

EB00 FA01

4K029 AA09 BA41 BA62 BB02 BD01

CA01 DB05 DB06